

明 細 書

耐熱性を有する希土類錯体

技術分野

- [0001] 本発明は、プラスチック材料中に均一に分散させることができ、かつ、プラスチック成型加工プロセスにおける熱履歴を経た後も高い蛍光発光強度を有する耐熱性に優れた希土類錯体、それを含む蛍光体、およびそれを含む樹脂成型体に関する。

背景技術

- [0002] 蛍光体はその発する蛍光を利用する種々の用途に用いられており、目的に応じて、例えば、塗料やインクに配合されている。

例えば、特開2002-188026号公報(特許文献1)および特開2002-201386号公報(特許文献2)には、水性インク組成物に配合される蛍光体が開示され、そこでは希土類元素と配位子からなる有機希土類錯体の色素が記載されており、配位子としてはテノイルトリフルオロアセトン、ナフトイルトリフルオロアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、メチルベンゾイルトリフルオロアセトン等が例示されている。

- [0003] 最近、識別情報を付与するために蛍光体をプラスチック材料に配合することが検討されている。プラスチック材料は、食品トレーや工業用樹脂シート等の原料として幅広く利用されている。

例えば、食品トレーに利用されているプラスチック材料に蛍光体を配合し、そのトレーから発光する蛍光を検出することでバーコードと同じ機能を持たせ、食品の産地などの情報を付与することが可能である。

蛍光体を配合させたプラスチック材料から蛍光を検出するためには、特定の波長の光を照射する必要がある、発光する蛍光スペクトルも用いる蛍光体によって様々であるので、暗号として情報を付与することができる。したがって、現在、蛍光体を用いた暗号情報付与技術の開発が注目されている。

- [0004] プラスチック材料は一般に高温(例えば、ポリカーボネート製品では、300℃程度)で熔融させて成型加工されるため、成型加工プロセスにおける高温加熱後も分解せず、十分な強度の蛍光発光が可能な蛍光体が求められる。

プラスチックに配合させる蛍光体として、カラーテレビのブラウン管に使用されているような $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ などの無機蛍光体を用いた場合、耐熱性には問題がないが、無機蛍光体はプラスチック材料に溶解しないため均一に分散させることができず、さらに、有機溶剤中では蛍光発光が観察されるが、プラスチック材料に配合したときには蛍光が発光しないという問題があった。

そこで、プラスチック材料中に均一に分散させることができる蛍光体として、特許文献1および2に開示されたような有機希土類錯体を用いることが考えられる。しかしながら、これらの蛍光体は耐熱性が要求される組成物に配合されるものではなく、プラスチック材料の成型加工に必要な温度に加熱すると、錯体を形成する配位子が分解するという問題があった。

- [0005] したがって、プラスチック製品に蛍光を用いる識別情報付与という目的を達成するためには、プラスチック材料中に均一に分散させることができ、かつ、プラスチック材料の成型加工プロセスにおける熱履歴を経た後においても十分に高い蛍光発光強度が維持されるような優れた耐熱性を有する蛍光体の開発が望まれている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、プラスチック材料中に均一に分散させることができ、かつ、耐熱性に優れ、プラスチック成型加工における熱履歴を経た後も高い蛍光発光強度を有する蛍光体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、かかる事情に鑑み、鋭意研究の結果、意外にも、従来プラスチックに配合されている添加剤を複数の希土類イオンに配位させた複核希土類錯体が、従来の蛍光体にはない高い耐熱性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0008] 本発明の希土類錯体は、紫外線吸収剤として使用されているプラスチック添加剤を配位子として用いる。したがって、プラスチック材料中での均一分散性は非常に良好で、プラスチック材料の成型加工においても分解することなく十分な耐熱性を有している。
- [0009] 本発明において、希土類イオンとはランタニドのイオンを意味し、具体的には、Ce、

Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの14種類のランタニドのイオンである。ランタニドは通常3価の陽イオンとなるが、セリウム(Ce)は4価の陽イオン、ユーロピウム(Eu)は2価の陽イオンとなることもある。

[0010] 一般に、希土類錯体は幅広い可視光波長範囲で蛍光発光し、その蛍光寿命も長い。ため、非常に有用である。希土類錯体の発光波長は、例えば、Smで約645nm(赤色)、Euで約629nm(赤色)、Dyで約575nm(黄緑色)、Tbで約545nm(緑色)である。また、普通の有機蛍光化合物の蛍光寿命が数ナノ秒であるのに対して、希土類錯体、特に、ユーロピウム(Eu)やテルビウム(Tb)の錯体の蛍光寿命は数百マイクロ秒以上であることが知られている。

[0011] 特開平11-256148号公報(特許文献3)には、三重項準位を有する燐光物質と希土類錯体とを備えた、有機EL素子に用いるための発光用材料が開示され、3分子のジベンゾイルメタンが単一のユーロピウム(Eu)に配位した単核希土類錯体および燐光物質を用いた発光用材料が例示されている。この希土類錯体は、基板上に真空蒸着された有機発光層中で正孔と電子との再結合により燐光物質中で発生した三重項励起子のエネルギーを受け取り、最終的に希土類イオン由来の蛍光を発光する。

[0012] 一方、本発明の希土類錯体は、複数の希土類イオンを有する複核錯体であり、プラスチック材料の成形加工プロセスにおける熱履歴を経た後においても、紫外線または可視光(約300nm〜約450nm)の照射により十分な強度の蛍光を発光することを特徴とする。また、本発明の複核希土類錯体は紫外線または可視光の照射により直接励起され蛍光を発光するので、励起するために三重項準位を有する燐光物質などの補助物質は必要としない。

[0013] 本発明は、以下の：

(1) 複数の希土類イオンに光増感機能を有する分子の一種以上を配位させてなる複核希土類錯体；

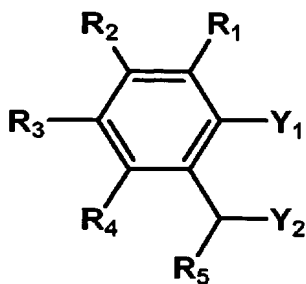
(2) 光増感機能を有する分子が、さらに振動エネルギー失活抑制機能を有する前記(1)に記載の複核希土類錯体；

(3) 一般式：
$$\text{L} \text{L}' (\text{Ln}) \text{X}$$
$$\text{p} \quad \text{q} \quad \text{r} \quad \text{s}$$

[式中、

Lは式:

[0014] [化1]



(式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、独立して、水素、水酸基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ニトロ基、シアノ基、 $-R$ で示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、 $-OR$ で示されるアルコキシ基、または $-C(=O)R$ で示されるアシル基であって、ここに、 R は置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基であり;

Y_1 は $-OH$ であって;

Y_2 は $=O$ である。) で表される光増感機能を有する配位子;

p は1ないし40の整数;

L' は、水酸化物イオンである配位子;

q は0ないし8の整数;

Ln は希土類イオン;

r は2ないし20の整数であって、ここに、各 Ln は同一または異なってもよく;

X は O 、 $-OH$ 、 S 、 $-SH$ 、 Se または Te ;

s は1ないし20の整数であって、ここに、 s が2ないし20の整数である場合、各 X は同一または異なってもよく;

さらに、上記整数 p 、 r および s は数式:

[0015] [数1]

$$1 \leq p / r \leq 4, \quad 1 < r / s \leq 4$$

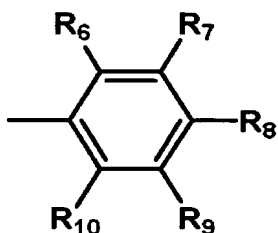
で示される関係にあつて;

ここに、LがLnに配位する様式は、 Y_1 および Y_2 が同一のLnに結合する配位様式(A): Y_1 および Y_2 が、それぞれ、異なるLnに結合する配位様式(B)または配位様式(A)と(B)との組合せであって、ここに、 Y_1 がLnに配位する際、 Y_1 で示される—OHからプロトンが遊離してOとしてLnに配位結合する。]で表される前記(1)に記載の複核希土類錯体;

(4) R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 のうち少なくとも1の置換基が、—Rで示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、—ORで示されるアルコキシ基、または—C(=O)Rで示されるアシル基であって、ここに、Rは置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である前記(3)に記載の複核希土類錯体;

(5) R_5 が:

[0016] [化2]



[式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、独立して、水素、水酸基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ニトロ基、シアノ基、—Rで示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、—ORで示されるアルコキシ基、または—C(=O)Rで示されるアシル基であって、ここに、Rは置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である。]で示され、ここに、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} のうちの少なくとも一つが、—Rで示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、—ORで示されるアルコキシ基、または—C(=O)Rで示されるアシル基であって、ここに、Rは置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である前記(4)に記載の複核希土類錯体;

(6) R_5 が、—Rで示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、—ORで示されるアルコキシ基、または—C(=O)Rで示されるアシル基であって、ここに、Rは置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である前記(4)に記載の複核希土類錯体;

(7) Rが、置換または非置換の炭素数6ないし12のアルキル基である前記(5)または(6)に記載の複核希土類錯体;

(8) Rが、置換または非置換の炭素数8ないし12のアルキル基である前記(7)に記載の複核希土類錯体;

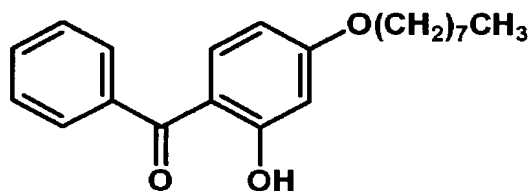
(9) 希土類イオンが、ユーロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、エルビウム(Er)およびイットルビウム(Yb)よりなる群から選択されるランタニドのイオンまたはそれらの組合せである前記(1)に記載の複核希土類錯体;

(10) 一般式 $L_{10}(Ln)_4X$

[式中、

Lが式:

[0017] [化3]



で表される配位子であり;

Ln がユーロピウム(Eu)イオンであって;

XがOである。]で表され、以下の性質を有する前記(5)に記載の複核希土類錯体

元素分析 $C_{210}H_{250}O_{31}Eu_4$ として、

理論値 C, 65.04%; H, 6.50%; Eu, 15.67%

実測値 C, 64.90%; H, 6.39%; Eu, 15.41%

IR (KBr, cm^{-1}): (ν_{CH})2922, ($\nu_{C=O}$)1596, (ν_{Ph-O})1243

1H -NMR($CDCl_3$): δ 12.7(1H,s), δ 7.6-7.2(3H,m), δ 6.5-6.4(5H,d), δ 4.0(2H,t), δ 1.8(2H,m), δ 0.9(3H,t)

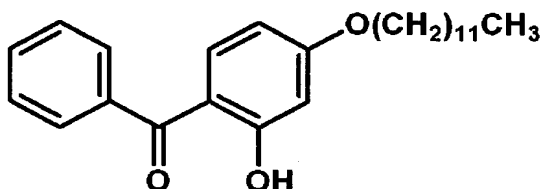
FAB-MS: m/z 3552.1 [$Eu_4(L)_9O_2$] $^{+}$;

(11) 一般式 $L_{10}(Ln)_4X$

[式中、

Lが式:

[0018] [化4]



で表される配位子であり;

Lnがユーロピウム(Eu)イオンであって;

XがOである。]で表され、以下の性質を有する前記(5)に記載の複核希土類錯体

元素分析 $C_{250}H_{330}O_{31}Eu_4$ として、

理論値 C, 67.64%; H, 7.49%; Eu, 13.69%

実測値 C, 67.50%; H, 7.45%; Eu, 13.49%

IR (KBr, cm^{-1}): (ν_{CH})2924, ($\nu_{C=C}$)1608, (ν_{Ph-O})1247

1H -NMR($CDCl_3$): δ 12.7(1H,s), δ 7.6-7.3(3H,m), δ 6.5-6.4(5H,d), δ 4.0(2H,t), δ 1.8(2H,m), δ 0.9(3H,t)

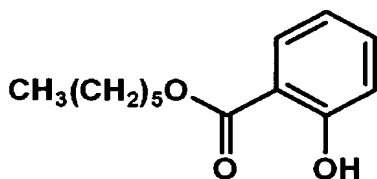
FAB-MS: m/z 4055.9 $[Eu_4(L)_9O^{2+}]^+$;

(12) 一般式: $L_{16}L'_8(Ln)_9X_2$

[式中、

Lが式:

[0019] [化5]



で表される配位子であり;

L'が、 OH^- であり;

Lnがテルビウム(Tb)イオンであって;

XがOである。]で表され、以下の性質を有する請求項6に記載の複核希土類錯体

。

元素分析 $C_{214}H_{324}O_{72}NTb_9$ として、

理論値 C, 46.79%; H, 5.93%; Tb, 26.46%

実測値 C, 46.72%; H, 5.18%; Tb, 26.04%

IR (KBr, cm^{-1}): (ν_{CH})2957, 2931, ($\nu_{C=O}$)1674, 1637, ($\nu_{C=C}$)1598, (ν_{Ph-O})1243

1H -NMR($CDCl_3$): δ 10.9(1H), δ 7.9–6.9(4H), δ 4.3(2H), δ 1.8(2H), δ 1.4(6H), δ 0.9(3H)

FAB-MS: m/z 5140.2 [$Tb_9(L)_{16}(O^2)_2(OH)_8+2H^+$] $^+$;

(13) 前記(1)–(12)いずれか1に記載の複核希土類錯体を含む蛍光体;および

(14) 前記(13)に記載の蛍光体を、プラスチックポリマーに配合してなる樹脂成型体;

を提供する。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、プラスチック材料中に均一に分散させることができ、かつ、耐熱性に優れ、熱履歴を経た後も高い発光強度を有する複核希土類錯体およびこの複核希土類錯体を含む蛍光体が提供される。また、本発明によれば、この蛍光体をプラスチックポリマーに配合してなる樹脂成型体も提供される。

[0021] 本発明の希土類錯体は、蛍光体として、直接、プラスチック材料、塗料やインク中に添加することができる。また、本発明の希土類錯体に有機色素(例えば、クマリンなど)等と混合して蛍光体を作製し、これをプラスチック材料等に添加することができる。

本発明の蛍光体が配合されたプラスチック材料を用いて作製された樹脂成型体はイルミネーションや暗号情報を付与したプラスチック製品として用いることができる。さらに、本発明の蛍光体は演色改善の効果が高く、紫外線または可視光を発光するLEDに用いる封止樹脂にこの蛍光体を配合すれば、非常に利用価値が高いフルカラーLEDを製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、実施例1で得られたEu錯体の蛍光スペクトル図である。

[図2]図2は、実施例1で得られたEu錯体の励起スペクトル図である。

[図3]図3は、実施例2で得られたEu錯体の蛍光スペクトル図である。

[図4]図4は、実施例2で得られたEu錯体の励起スペクトル図である。

[図5]図5は、実施例3で得られたTb錯体の蛍光スペクトル図である。

[図6]図6は、実施例3で得られたTb錯体の励起スペクトル図である。

[図7]図7は、実施例1で得られたEu錯体を含む樹脂成型体の発光スペクトル図である。

[図8]図8は、実施例1で得られたEu錯体およびその配位子単体のDSC測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明の希土類錯体は、複数の希土類イオンに光増感機能を有する分子の1種以上を配位させた複核希土類錯体である。

本発明に用いられる希土類イオンとしては、ランタニドのイオンであれば、特に限定されず、例えば、ユーロピウムイオン Eu^{3+} 、テルビウムイオン Tb^{3+} 、セリウムイオン Ce^{3+} 、ネオジムイオン Nb^{3+} 、サマリウムイオン Sm^{3+} 、エルビウム Er^{3+} およびイッテルビウム Yd^{3+} などが挙げられる。複核希土類錯体に含まれる複数の希土類イオンは同一種類でもよいし、異なる種類でもよい。

[0024] 希土類イオンに配位させるべき分子は、希土類イオンを増感発光させることができる光増感機能を有するものである。本発明において、「光増感機能」とは、照射されたエネルギーを効率よく希土類イオンに移動させる機能をいう。

例えば、ベンゾフェノンまたはベンゾイルを基本骨格として有し、三重項 $\pi-\pi^*$ 状態が存在する化合物である。そのような分子は、錯体中1種または2種以上であってよい。

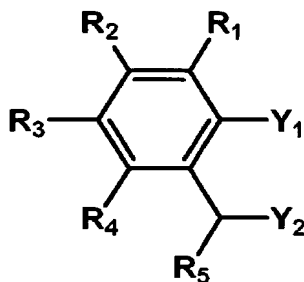
[0025] 本発明の希土類錯体は、さらに振動エネルギー失活抑制機能を有する。

本発明において、「振動エネルギー失活抑制機能」とは、蛍光体の励起状態が周りに存在する媒体(分子、溶媒、プラスチック)の振動構造へエネルギー移動して、発光エネルギーが熱エネルギーに変換されるのを抑制する機能をいう。

例えば、炭素数が6以上のアルキル基、シクロアルキル基、アシル基またはアルコキシ基のごとき長鎖アルキル骨格を有する置換基である。

[0026] このような希土類錯体は、一般式 $L_p L'_q (Ln)_r X_s$ によって表される。ここに、Lは式：

[0027] [化6]



で表される光増感機能を有する配位子である。

[0028] 上記式において、R₁、R₂、R₃、R₄ および R₅ は、独立して、水素、水酸基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ニトロ基、シアノ基、-R で示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、-OR で示されるアルコキシ基、または -C(=O)R で示されるアシル基であって、ここに、R は置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基またはシクロアルキル基である。

[0029] 本明細書において、アミノ基としては、天然アミノ酸または非天然アミノ酸が挙げられ、例えば、グリシン、アラニン、ロイシン、チロシン、トリプトファンが例示される。

本明細書において、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が例示される。

本明細書において、R で示されるアルキル基またはシクロアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が例示される。

[0030] アミノ基が置換されている場合、その置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基およびアリール基が挙げられる。

アリール基が置換されている場合、その置換基の例としてはアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基およびアシル基が含まれる。

アルキル基が置換されている場合、その置換基の例としては、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基およびアリール基が挙げられる。

シクロアルキル基が置換されている場合、その置換基の例としては、ハロゲン、ニト

ロ基、シアノ基、アミノ基およびアリール基が挙げられる。

アルコキシ基が置換されている場合、その置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基およびアリール基が挙げられる。

アシル基が置換されている場合、その置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基およびアリール基が挙げられる。

また、置換基としてのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アミノ基は、前記定義と同様である。

[0031] Y_1 は—OHであって、 Y_2 は=Oである。

pは1ないし40の整数である。

L' は、L以外の配位子であって、希土類イオンに配位し得る通常の配位子である。配位子 L' として、例えば、水酸化物イオンが挙げられる。

qは0ないし8の整数であって、qが2ないし8の整数である場合、複数存在する各 L' は同一または異なっているもよい。

[0032] Ln は希土類イオンであり、特に限定されるものではないが、特に、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuよりなる群から選択されるランタニドのイオンが挙げられ、錯体中においては、通常+3価の状態が存在する。

ここに、rは2ないし20の整数であり、複数存在する各 Ln は同一または異なっているもよい。

[0033] Xは、複数の希土類イオンと結合してそれらを架橋するか、または、単一の希土類イオンに結合する原子または原子団であって、X同士は結合しない。

XはO、—OH、S、—SH、SeまたはTeであり、sは1ないし20の整数であり、sが2ないし20の整数である場合、複数存在するXの各々は同一または異なっているもよい。

[0034] さらに、上記整数p、rおよびsは数式：

[0035] [数2]

$$1 \leq p / r \leq 4, \quad 1 < r / s \leq 4$$

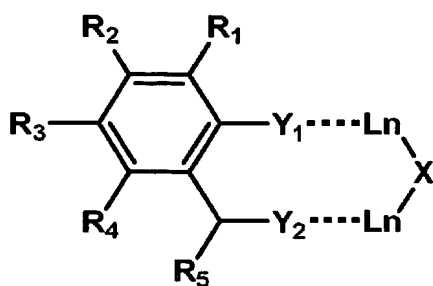
で示される関係にある。

[0036] LがLnに配位する様式は、 Y_1 および Y_2 が同一のLnに結合する配位様式(A) : Y_1 および Y_2 が、それぞれ、異なるLnに結合する配位様式(B) または配位様式(A)と(B)との組合せであって、ここに、 Y_1 がLnに配位する際、 Y_1 で示される—OHからプロトンが遊離してOとしてLnに配位結合する。

[0037] 以下、2個のLnがXで架橋された化合物に1分子のLが配位した2核錯体を例として、LとLnとの間の配位様式を説明する。

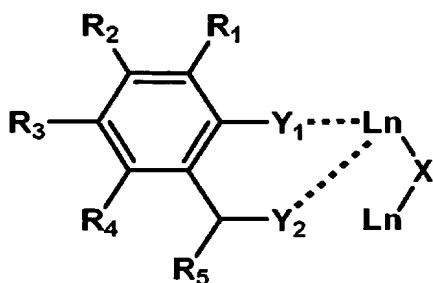
[0038] LがLnに配位する場合、 Y_1 で示される—OHからプロトンが遊離し、OとしてLnに配位結合する。このとき、構造式(I) :

[0039] [化7]



で表されるように、 Y_1 および Y_2 が、それぞれ異なるLnに結合する配位様式(A)、構造式(II) :

[0040] [化8]



で表されるように、 Y_1 および Y_2 が、同一のLnに結合する配位様式(B)、および配位様式(A)と(B)とを組み合わせた配位様式がある。

さらに、異なる配位子Lにおける複数の Y_1 または Y_2 が、同一のLnに結合していてもよい。

ここで、 Y_1 、 Y_2 およびLnで構成される配位結合部分は共鳴構造となる。

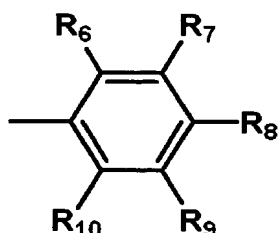
[0041] 本発明の希土類錯体の配位子Lにおいて、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 のうち少なくとも

も1の置換基が、 $-R$ で示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、 $-OR$ で示されるアルコキシ基、または $-C(=O)R$ で示されるアシル基であって、ここに、 R は置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である。

特に、 R が置換または非置換の炭素数6ないし20の長鎖アルキル基であることが好ましく、 R が置換または非置換の炭素数8ないし20の長鎖アルキル基であることがより好ましい。

[0042] 本発明の第1の好ましい具体例の希土類錯体は、 R_5 が式：

[0043] [化9]



で表されるフェニル基である。

[0044] 上記式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、独立して、水素、水酸基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ニトロ基、シアノ基、 $-R$ で示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、 $-OR$ で示されるアルコキシ基、または $-C(=O)R$ で示されるアシル基であって、ここに、 R は置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である。

[0045] さらに、本発明の第1の好ましい具体例において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} のうちの少なくとも一つが、 $-R$ で示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、 $-OR$ で示されるアルコキシ基、または $-C(=O)R$ で示されるアシル基であって、ここに、 R は置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である。

[0046] 本明細書において、アミノ基としては天然アミノ酸または非天然アミノ酸が挙げられ、例えば、グリシン、アラニン、ロイシン、チロシン、トリプトファンが例示される。

本明細書において、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が例示される。

本明細書において、 R で示されるアルキル基またはシクロアルキル基としては、メチ

ル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が例示される。

[0047] アミノ基が置換されている場合、その置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基およびアリール基が挙げられる。

アリール基が置換されている場合、その置換基の例としてはアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基およびアシル基が含まれる。

アルキル基が置換されている場合、その置換基の例としては、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基およびアリール基が挙げられる。

シクロアルキル基が置換されている場合、その置換基の例としては、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基およびアリール基が挙げられる。

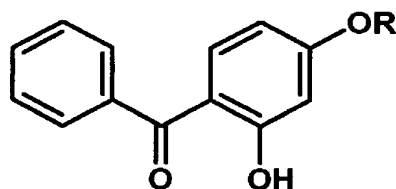
アルコキシ基が置換されている場合、その置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基およびアリール基が挙げられる。

アシル基が置換されている場合、その置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基およびアリール基が挙げられる。

また、置換基としてのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アミノ基は、前記定義と同様である。

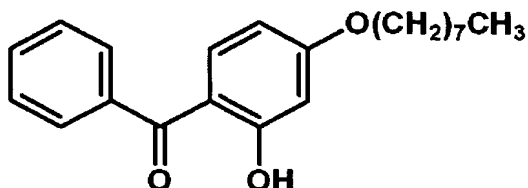
[0048] 第1の好ましい具体例の希土類錯体において、Lは、

[0049] [化10]



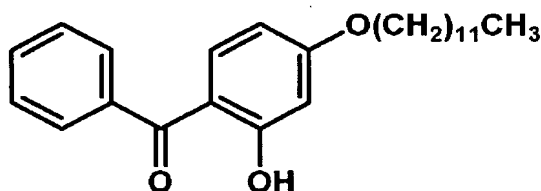
で示される配位子である。より詳しくは、Rがオクチルである2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン：

[0050] [化11]



および、Rがドデシルである4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン：

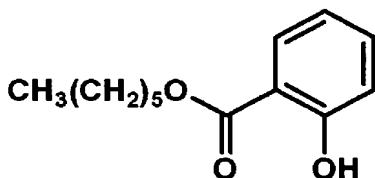
[0051] [化12]



が例示される。

また、本発明の第2の好ましい具体例の希土類錯体は、R₅がヘキシロキシであるサリチル酸ヘキシル：

[0052] [化13]



が例示される。

このように、好ましい具体例においては、配位子はベンゾフェノンまたはベンゾイルを基本構造として有する。

[0053] これらの配位子は、長鎖アルキルを含んでおり、これが存在することによって、希土類錯体周辺は疎水的な環境となる。水分子(極性分子)が希土類錯体に配位すると、光増感機能を有する配位子の励起エネルギーを失活させ、発光の効率を低下させる。例えば、前記第1の好ましい具体例の配位子が配位したEu錯体では、長鎖アルキル基の存在が、水分子の希土類錯体への配位することを防ぎ、かくして、振動エネルギー失活抑制機能を有すると考えられる。

[0054] また、後記するごとく、この配位子が配位したEu錯体において、発光を示す615nmでの励起スペクトルは、この錯体の吸収スペクトルによく対応する。したがって、本

発明の錯体では、配位子が光エネルギーを吸収し、配位子から希土類イオンへのエネルギー移動が生じて発光し、かくして、本配位子は光増感機能を有すると考えられる。

[0055] 本発明の錯体は、例えばメタノール中、配位子となるべき化合物と希土類化合物、例えば希土類硝酸塩あるいは希土類酢酸塩とを、例えばトリエチルアミンまたは水酸化リチウムの存在下で攪拌混合することによって調製される。

[0056] かくして得られる本発明の錯体は水には溶解しないが、構造の一部に長鎖アルキルが存在することにより、ヘキサンやクロロホルムのような非極性溶媒によく溶け、また、メタノールやアセトンなどの極性溶媒にも若干溶解する。このことより、プラスチックの原材料となるポリマーによく分散させて添加することができると期待される。

[0057] 本発明の希土類錯体は、単独で、蛍光体として、プラスチック材料に添加することができる。また、色を変化させるために有機色素(例えば、クマリンなど)と本発明の希土類錯体との混合物を蛍光体として用いることもできる。

[0058] さらに、本発明は、本発明の希土類錯体をプラスチックポリマーに配合してなる樹脂成型体も提供する。

希土類錯体を配合すべきプラスチックポリマーは限定されるものではないが、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカルボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂が例示される。

成型方法は、特に限定されるものではないが、射出成型、ブロー成型、圧縮成型、押出成型、反応成型、中空成型、熱成型、FRP成型等が挙げられる。これらの方法において、通常200℃以上、ポリカーボネート製品の場合には、約300℃の高温下で成型加工を行う。

[0059] かかる本発明の錯体は優れた耐熱性を有する。すなわち、前記構造式のEu錯体は、DSC測定によると、約310℃までの安定性が示される(分解温度;約310℃)。

また、前記したTb錯体は少なくとも約200℃までの安定性が示される。さらに、前記Eu錯体またはTb錯体は、配位子におけるアルキル鎖が長いため、水や酸に対して強く、また、耐候性に優れる。

[0060] 本発明の希土類錯体は、このような成型加工プロセスにおいて熱履歴を受けても、その有する優れた耐熱性により、成型後においても強い発光強度を保有している。

実施例

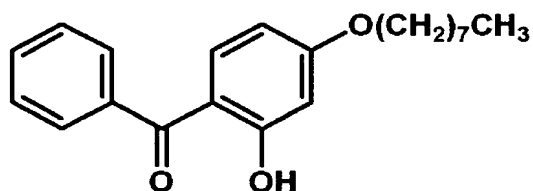
[0061] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は、本発明を限定するものではない。

[0062] A. 希土類錯体の合成

実施例1:Eu四核錯体(I)の合成

メタノール(100mL)に、式:

[0063] [化14]



を有する配位子2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン(ポリマー添加剤 seesorb 102、シプロ化成株式会社)(0.6g、1.84mmol)およびトリエチルアミンのメタノール溶液(3.48mL、1.84mmol)を加え、数分攪拌し、Eu(NO₃)₃六水和物(0.328g、0.735mmol)のメタノール溶液(10mL)を加え、室温で2時間攪拌した。吸引ろ過して黄色粉末結晶を得た。

得られた黄色粉末結晶をメタノールで数回洗浄した後、元素分析、IR、¹H-NMRおよびFAB-MSにより分析を行った。それらの結果を以下に示す。

[0064] [Eu₄(L)₁₀O²⁺](推定組成)

元素分析 C₂₁₀H₂₅₀O₃₁Eu₄として、

理論値 C, 65.04%; H, 6.50%; Eu, 15.67%

実測値 C, 64.90%; H, 6.39%; Eu, 15.41%

IR (KBr, cm⁻¹): (ν_{CH})2922, (ν_{C=C})1596, (ν_{Ph-O})1243

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 12.7(1H,s), δ 7.6–7.2(3H,m), δ 6.5–6.4(5H,d), δ 4.0(2H,t), δ 1.8(2H,m), δ 0.9(3H,t)

FAB-MS: m/z 3552.1 $[\text{Eu}_4(\text{L})_9\text{O}^{2+}]^+$

[0065] $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 六水和物の代わりに、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 六水和物および $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 六水和物を用い、上記手順に準じて、 Gd 錯体および Tb 錯体を合成し、FAB-MS測定を行った。表1に各希土類元素の原子量および、各錯体に特徴的なフラグメントピークを示す。

[0066] [表1]

希土類元素	原子量	フラグメントピーク
E u	1 5 2 . 0	3 5 5 2 . 1
G d	1 5 7 . 3	3 5 7 3 . 3
T b	1 5 8 . 9	3 5 8 0 . 0

[0067] 一般に、希土類元素の特性(イオン半径、配位形態等)は非常に似通っており、同一形態の錯体が形成されていると推定される。すなわち、これらの錯体において、中心金属のみが交換されているものと考えられる。

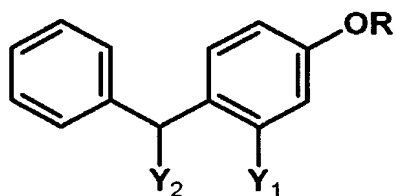
ここで、例えば、 Eu 錯体と Gd 錯体とを比較すると、フラグメントピークの差異は、約21であり、原子量の差異は5.3である。錯体中の中心金属のみが交換されていると仮定して、錯体中の中心金属数は $21.2/5.3$ から4個と算出された。同様に、 Eu 錯体と Tb 錯体、 Gd 錯体と Tb 錯体との比較からも、中心金属の個数は4個と算出された。

[0068] また、ヤンらは、[C.-H Yan et al., Inorg. Chem. 41 (2002), 6802 (非特許文献1)]において、実施例1の手順と同様にして合成した希土類錯体がX線構造解析により一般式: Ln_4O (式中、 Ln は希土類イオン) で示されるオキソ架橋を有する四核架橋構造であることを示している。この知見と上記のFAB-MS測定の結果から、この錯体は Eu_4O 架橋構造を持った Eu 四核錯体であると示唆された。

[0069] また、IRスペクトルの結果から、 3400cm^{-1} 付近に一般に見られる水分子由来のピークは検出されず、結晶水もしくは配位子として水分子が錯体に含まれていないと考えられる。これは、後に示すDSCの結果と矛盾しない。

[0070] 上記の分析結果から、本発明による Eu 四核錯体は、例えば、

[0071] [化15]



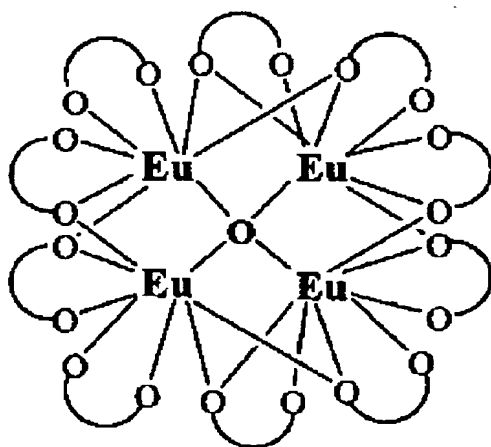
[式中、Rは炭素数8ないし12のアルキル基であって、 Y_1 はおよび Y_2 はOである。]で表される配位子を、以下の模式図：

[0072] [化16]



で表した場合に、

[0073] [化17]



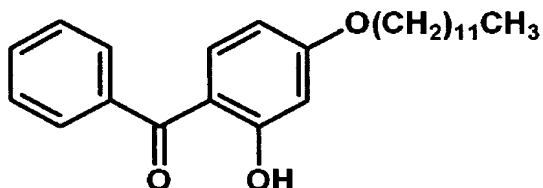
で表されると推定される。

上記錯体構造は、本発明の錯体構造の理解を容易にするための一例であって、本発明の錯体はこの構造を有するものに限定されない。

[0074] 実施例2:Eu四核錯体(II)の合成

メタノール(100mL)に、式：

[0075] [化18]



を有する配位子4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン(ポリマー添加剤 seesorb 103、シプロ化成株式会社)(0.6g、1.57mmol)およびトリエチルアミンのメタノール溶液(22.97mL、1.57mmol)を加え、数分攪拌し、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 六水和物(0.280g、0.627mmol)のメタノール溶液(10mL)を加え、室温で2時間攪拌した。吸引ろ過して黄色粉末結晶を得た。

得られた黄色粉末結晶をメタノールで数回洗浄した後、元素分析、IR、 ^1H -NMR およびFAB-MSにより分析を行った。それらの結果を以下に示す。

[0076] $[\text{Eu}_4(\text{L})_{10}\text{O}^{2-}]$ (推定組成)

元素分析 $\text{C}_{250}\text{H}_{330}\text{O}_{31}\text{Eu}_4$ として、

理論値 C, 67.64%; H, 7.49%; Eu, 13.69%

実測値 C, 67.50%; H, 7.45%; Eu, 13.49%

IR (KBr, cm^{-1}): (ν_{CH})2924, ($\nu_{\text{C=C}}$)1608, ($\nu_{\text{Ph-O}}$)1247

^1H -NMR(CDCl_3): δ 12.7(1H,s), δ 7.6-7.3(3H,m), δ 6.5-6.4(5H,d), δ 4.0(2H,t), δ 1.8(2H,m), δ 0.9(3H,t)

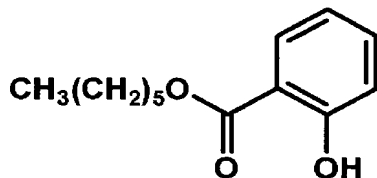
FAB-MS: m/z 4055.9 $[\text{Eu}_4(\text{L})_9\text{O}^{2-}]^+$

[0077] 実施例1で合成されたEu四核錯体(I)と同様に、この錯体は Eu_4O 架橋構造を持ったEu四核錯体であると示唆された。

[0078] 実施例3:Tb九核錯体(III)の合成

式:

[0079] [化19]



を有する配位子サリチル酸ヘキシル(0.600g、2.70mmol)のメタノール溶液に等モル量のトリエチルアミン(0.270g、2.70mmol)を加え、しばらく攪拌した後、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.600g、1.35mmol)のメタノール溶液10mLを加え、さらに室温で30分間攪拌し、吸引濾過して白色結晶を得た。

得られた白色結晶を冷メタノールで数回洗浄した後、元素分析、IR、 ^1H -NMRおよびFAB-MSにより分析を行った。それらの結果を以下に示す。

[0080] $[\text{Tb}(\text{L})_9(\text{O}^{2-})_2(\text{OH})_8][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]^+ \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (推定組成)

元素分析 $\text{C}_{214}\text{H}_{324}\text{O}_{72}\text{NTb}_9$ として、

理論値 C, 46.79%; H, 5.93%; Tb, 26.46%

実測値 C, 46.72%; H, 5.18%; Tb, 26.04%

IR (KBr, cm^{-1}): (ν_{CH})2957, 2931, ($\nu_{\text{C=O}}$)1674, 1637, ($\nu_{\text{C=C}}$)1598, ($\nu_{\text{Ph-O}}$)1243

^1H -NMR(CDCl_3): δ 10.9(1H), δ 7.9–6.9(4H), δ 4.3(2H), δ 1.8(2H), δ 1.4(6H), δ 0.9(3H)

FAB-MS: m/z 5140.2 $[\text{Tb}(\text{L})_9(\text{O}^{2-})_2(\text{OH})_8+2\text{H}]^+$

[0081] $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の代わりに、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用い、上記手順に準じて、Sm錯体、Eu錯体、Gd錯体Yb錯体を合成し、FAB-MS測定を行った。表2に各希土類元素の原子量および、各錯体に特徴的なフラグメントピークを示す。

[0082] [表2]

希土類元素	原子量	フラグメントピーク
S m	1 5 0 . 4	5 0 6 3 . 9
E u	1 5 2 . 0	5 0 7 7 . 7
G d	1 5 7 . 3	5 1 2 5 . 8
T b	1 5 8 . 9	5 1 4 0 . 2
Y b	1 7 3 . 0	5 2 6 7 . 9

[0083] 実施例1と同様に、Tb錯体とその他の錯体とを比較すると、フラグメントピークの差異は、希土類元素9個分の差異に相当し、中心金属の個数は9個と算出された。

[0084] 上記のFAB-MS測定の結果から、この錯体は複核構造を持ったTb九核錯体であると示唆された。非特許文献1で Ln_4O オキソ架橋構造が示されていることから、この錯体は、例えば、1つのTbが2つの Tb_4O 架橋構造に挟まれたサンドイッチ構造を有していることが考えられる。

[0085] さらに、この錯体において、四級化したトリエチルアミンが対カチオンとしてイオン結合し、塩を形成していることが推定された。

また、上記には示していないが、IR測定結果から、 H_2O に由来するブロードなピークが 3400cm^{-1} 付近に観察されたことから、この錯体には水分子が含まれていることが示唆された。実施例10におけるDSC測定の結果から、水分子は塩形態の錯体に吸着する結晶水であることが示された。

[0086] B. 有機溶媒中の希土類錯体の蛍光特性

実施例4:ヘキサン中でのEu四核錯体(I)の蛍光特性

実施例1で得られたEu錯体(I)の蛍光スペクトルをヘキサン中で測定した。図1に蛍光スペクトル、および図2に励起スペクトルを示す。

測定は、濃度: $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 、スリット幅(5nm、5nm)で行い、蛍光スペクトルでは励起波長は385nmとし、励起スペクトルでは検出波長を614nmとした。

[0087] 図1および図2より、ヘキサン中にて蛍光を示すことが確認された。蛍光スペクトル中、614nmにおけるピークはEu(III)の $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ の遷移に基づくものである。

励起スペクトルの結果から、吸収スペクトルの結果と対応させると、配位子に基づくピークと考えられ、この錯体は光増感により発光するものと考えられる。また、385nm付近に見られるピークは錯体形成の結果見られる配位子の $\pi-\pi^*$ 遷移に由来するもので、ここで励起させた方がよく発光することが分かった。

[0088] 実施例5:ヘキサン中でのEu四核錯体(II)の蛍光特性

次に、実施例2で得られたEu錯体(II)の蛍光スペクトルをヘキサン中で測定した。図3に蛍光スペクトル、および図4に励起スペクトルを示す。

測定は、濃度: $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 、スリット幅(5nm、5nm)で行い、蛍光スペクトルでは励

起波長は385nmとし、励起スペクトルでは検出波長を614nmとした。

[0089] 実施例6:メタノール中でのTb九核錯体(III)

次に、実施例3で得られたTb錯体(III)の蛍光スペクトルをメタノール中で測定した。図5に蛍光スペクトルおよび図6に励起スペクトルを示す。

測定は濃度: 1×10^{-4} M、スリット幅(2.5nm、2.5nm)で行い、蛍光スペクトルでは励起波長は360nmとし、励起スペクトルでは検出波長を545nmとした。

[0090] C. 樹脂成型体中の希土類錯体の蛍光特性

実施例7:ポリプロピレン成型体中のEu四核錯体(I)の蛍光特性

実施例1で得られたEu錯体(I)を100ppmの濃度にてポリプロピレンに配合し、樹脂温度約200℃にて射出成形して、板状体(寸法約3mm×約48mm×約83mm)を得た。

次に、この板状体の発光スペクトルを測定した。PGP検出機4号B型(反射式)を用い、励起波長を385nmとして測定を行った。その結果を、図7に示す。このように、本発明の希土類錯体を配合した樹脂成型体は、高温の熱履歴を受けたにもかかわらず、良好な蛍光発光を示すことが分かる。

[0091] D. 希土類錯体の熱的安定性

実施例8:空気中でのEu四核錯体(I)の熱的安定性

次に、実施例1で得られたEu錯体(I)の熱安定性を調べるために、アルミパンを用いて昇温速度10℃/分にて室温から500℃まで昇温することによってDSCの測定を行った。結果を図8に示す。また、配位子のみの測定データも比較として示した。

[0092] 配位子のみでは、50℃付近に融点に由来するピークが見られるが、錯体では検出されないことが確認できた。

測定結果(ピークの立ち上がり温度)から、この錯体(I)の分解温度は310℃であることが判明した。

配位子のみでは約50℃で溶解するにもかかわらず、錯体では300℃以上まで分解しなかったことから、錯体化により熱的安定性が向上したものと考えられる。

空気中での分解温度が220℃であることが知られているトリヘキサフルオロアセチルアセトンEu錯体($\text{Eu}(\text{hfac})_3$)と比較しても非常に熱的安定性が高いことが明らか

となった。

[0093] また、錯体(I)を、空気中において、250℃にて約10分間加熱し、放冷後、UVランプ(365nm)で照射したところ、目視により発光が認められた。

[0094] 実施例9:空気中でのEu四核錯体(II)の熱的安定性

また、実施例2で得られた錯体(II)につき、実施例1と同様にDSCの測定を行ったところ、錯体の分解温度は320℃であることが判明した。

[0095] 実施例10:空気中でのTb九核錯体(III)の熱的安定性

また、実施例3で得られた錯体(III)につき、実施例1と同様にDSCの測定を行ったところ、錯体の分解温度は200℃であることが判明した。

また、90℃付近に吸熱ピークが検出された。IR測定結果と合わせると、この吸熱ピークは錯体中に存在する水分子の脱離によるものと考えられる。

長谷川らは、[Y. Hasegawa et al., J. Phys. Chem. 100 (1996) 10201 (非特許文献2)]において、Nd錯体中に存在する水分子が配位子であれば、吸熱ピークは130〜160℃程度の高い温度領域に検出されることを報告している。希土類イオンの性質は大きく変わらないので、Tb錯体においても、水分子が配位子であれば、150℃程度の温度領域に検出されると考えられる。したがって、Tb九核錯体(III)における90℃付近の吸熱ピークは、配位子としての水分子の脱離に起因するものではなく、結晶に吸着した結晶水の脱離に起因するものと考えられる。

[0096] 実施例11:ポリマー薄膜中でのEu錯体の蛍光特性における熱的安定性

上記のDSC測定により、Eu四核錯体は、空気中で300℃以上に加熱しても分解しないことが分かったので、さらに蛍光特性に与える熱履歴の影響を調べた。

具体的には、ポリフェニルシルセスキオキサン(polyphenylsilsesquioxane: PPSQ)中にEu錯体(I)またはEu錯体(II)を均一に混合して、蛍光体ポリマーを作製した。PPSQとEu錯体との混合比は、90wt%/10wt%であった。

この蛍光体ポリマーをガラス基板上に塗布して薄膜を形成した。蛍光寿命測定においては、薄膜の膜厚は測定に影響しないので、測定可能な膜厚であればよい。これらの各薄膜につき、25℃にて蛍光寿命を測定した。380nmで励起し、615nmで観測した。また、炉中で150℃、200℃および250℃にて5分間加熱処理し、室温に

放冷後、同様に蛍光寿命を測定した。得られた結果を表3に示す。

なお、PPSQ自体の分解温度は500℃以上であるため、この実験に影響することはない。

[0097] [表3]

P P S Q 薄膜加熱後の E u 錯体の蛍光寿命		
薄膜加熱温度	蛍光寿命 (τ)	
	E u 錯体 (I)	E u 錯体 (I I)
2 5 ℃	0 . 3 8 m s	0 . 3 9 m s
1 5 0 ℃	0 . 4 0 m s	0 . 4 2 m s
2 0 0 ℃	0 . 3 8 m s	0 . 4 0 m s
2 5 0 ℃	0 . 3 7 m s	0 . 3 6 m s

[0098] 上記の結果から、本発明により得られたEu四核錯体はポリマー中で250℃にて加熱処理した後も、蛍光寿命が変化しないことが分かった。すなわち、250℃でも錯体として安定であることが確認された。一方、比較のため、従来の錯体であるEu(hfac)₃を用いて、同様にポリマー薄膜を形成し、薄膜中で250℃に加熱すると、黒化して蛍光寿命を測定することができなかった。

この差は、空気中での分解温度の差(Eu錯体(I)および(II):300℃以上、Eu(hfac)₃:220℃)の結果と合致する。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明の蛍光体は、耐熱性が要求される用途、例えば、高温で成型されるべきプラスチック材料に配合し、プラスチック製品に蛍光による識別機能を与えることができる。

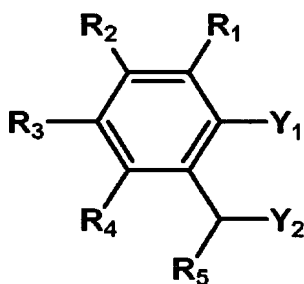
請求の範囲

- [1] 複数の希土類イオンに光増感機能を有する分子の一種以上を配位させてなる複核希土類錯体。
- [2] 光増感機能を有する分子が、さらに振動エネルギー失活抑制機能を有する請求項1に記載の複核希土類錯体。
- [3] 一般式: $L_p L'_q (Ln)_r X_s$

[式中、

Lは式:

[化1]



(式中、

R₁、R₂、R₃、R₄およびR₅は、独立して、水素、水酸基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ニトロ基、シアノ基、-Rで示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、-ORで示されるアルコキシ基、または-C(=O)Rで示されるアシル基であって、ここに、Rは置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基であり;

Y₁は-OHであって;

Y₂は=Oである。)で表される光増感機能を有する配位子;

pは1ないし40の整数;

L'は、水酸化物イオンである配位子;

qは0ないし8の整数;

Lnは希土類イオン;

rは2ないし20の整数であって、ここに、各Lnは同一または異なってもよく;

XはO、-OH、S、-SH、SeまたはTe;

sは1ないし20の整数であって、ここに、sが2ないし20の整数である場合、各Xは同一または異なっているもよく;

さらに、上記整数p、rおよびsは数式:

[数1]

$$1 \leq p / r \leq 4, \quad 1 < r / s \leq 4$$

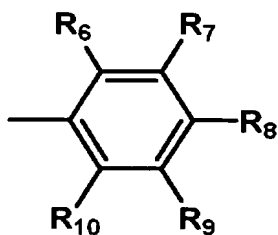
で示される関係にあつて;

ここに、LがLnに配位する様式は、Y₁およびY₂が同一のLnに結合する配位様式(A):Y₁およびY₂が、それぞれ、異なるLnに結合する配位様式(B)または配位様式(A)と(B)との組合せであつて、ここに、Y₁がLnに配位する際、Y₁で示される-OHからプロトンが遊離してOとしてLnに配位結合する。]で表される請求項1に記載の複核希土類錯体。

- [4] R₁、R₂、R₃、R₄ およびR₅ のうち少なくとも1の置換基が、-Rで示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、-ORで示されるアルコキシ基、または-C(=O)Rで示されるアシル基であつて、ここに、Rは置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である請求項3に記載の複核希土類錯体。

- [5] R₅ が:

[化2]



[式中、R₆、R₇、R₈、R₉およびR₁₀は、独立して、水素、水酸基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ニトロ基、シアノ基、-Rで示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、-ORで示されるアルコキシ基、または-C(=O)Rで示されるアシル基であつて、ここに、Rは置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である。]で示され、ここに、R₁、R₂、R₃、R₄、R₆、R₇、R₈、R₉ およびR₁₀ のうちの少なくとも一つが、-Rで示されるアルキル基もしくはシ

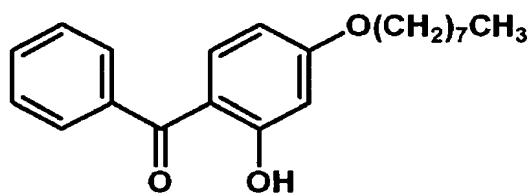
クロアルキル基、 $-OR$ で示されるアルコキシ基、または $-C(=O)R$ で示されるアシル基であって、ここに、 R は置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である請求項4に記載の複核希土類錯体。

- [6] R_5 が、 $-R$ で示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、 $-OR$ で示されるアルコキシ基、または $-C(=O)R$ で示されるアシル基であって、ここに、 R は置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である請求項4に記載の複核希土類錯体。
- [7] R が、置換または非置換の炭素数6ないし12のアルキル基である請求項5または6に記載の複核希土類錯体。
- [8] R が、置換または非置換の炭素数8ないし12のアルキル基である請求項7に記載の複核希土類錯体。
- [9] 希土類イオンが、ユーロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、エルビウム(Er)およびイットルビウム(Yb)よりなる群から選択されるランタニドのイオンまたはそれらの組合せである請求項1に記載の複核希土類錯体。
- [10] 一般式 $L_{10}(Ln)_4X$

[式中、

L が式：

[化3]



で表される配位子であり；

Ln がユーロピウム(Eu)イオンであって；

X がOである。]で表され、以下の性質を有する請求項5に記載の複核希土類錯体

。

元素分析 $C_{210}H_{250}O_{31}Eu_4$ として、

理論値 C, 65.04%; H, 6.50%; Eu, 15.67%

実測値 C, 64.90%; H, 6.39%; Eu, 15.41%

IR (KBr, cm^{-1}): (ν_{CH})2922, ($\nu_{\text{C=C}}$)1596, ($\nu_{\text{Ph-O}}$)1243

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 12.7(1H,s), δ 7.6–7.2(3H,m), δ 6.5–6.4(5H,d), δ 4.0(2H,t), δ 1.8(2H,m), δ 0.9(3H,t)

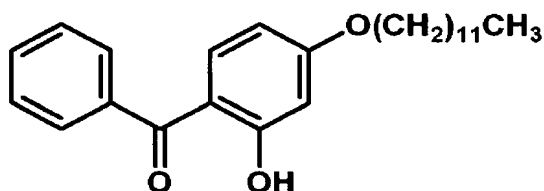
FAB-MS: m/z 3552.1 $[\text{Eu}_4(\text{L})_9\text{O}^{2-}]^+$

[11] 一般式 $\text{L}_{10}(\text{Ln})_4\text{X}$

[式中、

Lが式:

[化4]



で表される配位子であり;

Lnがユーロピウム(Eu)イオンであって;

XがOである。]で表され、以下の性質を有する請求項5に記載の複核希土類錯体

。

元素分析 $\text{C}_{250}\text{H}_{330}\text{O}_{31}\text{Eu}_4$ として、

理論値 C, 67.64%; H, 7.49%; Eu, 13.69%

実測値 C, 67.50%; H, 7.45%; Eu, 13.49%

IR (KBr, cm^{-1}): (ν_{CH})2924, ($\nu_{\text{C=C}}$)1608, ($\nu_{\text{Ph-O}}$)1247

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 12.7(1H,s), δ 7.6–7.3(3H,m), δ 6.5–6.4(5H,d), δ 4.0(2H,t), δ 1.8(2H,m), δ 0.9(3H,t)

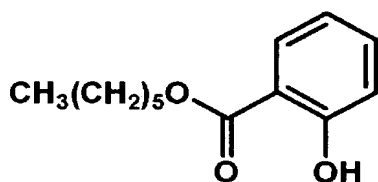
FAB-MS: m/z 4055.9 $[\text{Eu}_4(\text{L})_9\text{O}^{2-}]^+$

[12] 一般式: $\text{L}_{16}\text{L}'_8(\text{Ln})_9\text{X}_2$

[式中、

Lが式:

[化5]



で表される配位子であり;

L' が、OH⁻であり;

Lnがテルビウム(Tb)イオンであって;

XがOである。]で表され、以下の性質を有する請求項6に記載の複核希土類錯体

。

元素分析 C₂₁₄ H₃₂₄ O₇₂ NTb₉として、

理論値 C, 46.79%; H, 5.93%; Tb, 26.46%

実測値 C, 46.72%; H, 5.18%; Tb, 26.04%

IR (KBr, cm⁻¹): (ν_{CH})2957, 2931, (ν_{C=O})1674, 1637, (ν_{C=C})1598, (ν_{Ph-O})1243

¹H-NMR(CDCl₃): δ 10.9(1H), δ 7.9–6.9(4H), δ 4.3(2H), δ 1.8(2H), δ 1.4(6H), δ 0.9(3H)

FAB-MS: m/z 5140.2 [Tb₉(L)₁₆(O²⁻)₂(OH)₈+2H⁺]⁺

[13] 請求項1～12いずれか1に記載の複核希土類錯体を含有する蛍光体。

[14] 請求項13に記載の蛍光体を、プラスチックポリマーに配合してなる樹脂成型体。

補正書の請求の範囲

[2005年5月27日(27.05.05)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲

1、4及び13は補正された；出願当初の請求の範囲2及び3は取り下げられた；

他の請求の範囲は変更なし。(5頁)]

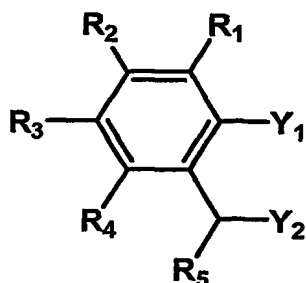
[1] (補正後)

複数の希土類イオンに光増感機能および振動エネルギー失活抑制機能を有する分子の一種以上を配位させてなる複核希土類錯体であって、一般式： $L_p L'_q (Ln)_r X_s$

[式中、

Lは式：

[化1]



(式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、独立して、水素、水酸基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ニトロ基、シアノ基、 $-R$ で示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、 $-OR$ で示されるアルコキシ基、または $-C(=O)R$ で示されるアシル基であって、ここに、 R は置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基であり；

Y_1 は $-OH$ であって；

Y_2 は $=O$ である。) で表される光増感機能を有する配位子；

p は1ないし40の整数；

L' は、水酸化物イオンである配位子；

q は0ないし8の整数；

Ln は希土類イオン；

r は2ないし20の整数であって、ここに、各 Ln は同一または異なっているてもよく；

X は O 、 $-OH$ 、 S 、 $-SH$ 、 Se または Te ；

s は1ないし20の整数であって、ここに、 s が2ないし20の整数である

補正された用紙(条約第19条)

場合、各Xは同一または異なってもよく；

さらに、上記整数p、rおよびsは数式：

[数1]

$$1 \leq p / r \leq 4, 1 < r / s \leq 4$$

で示される関係にあつて；

ここに、LがL_nに配位する様式は、Y₁およびY₂が同一のL_nに結合する配位様式(A)：Y₁およびY₂が、それぞれ、異なるL_nに結合する配位様式(B)または配位様式(A)と(B)との組合せであつて、ここに、Y₁がL_nに配位する際、Y₁で示される-OHからプロトンが遊離してOとしてL_nに配位結合する。]で表される複核希土類錯体。

[2] (削除)

[3] (削除)

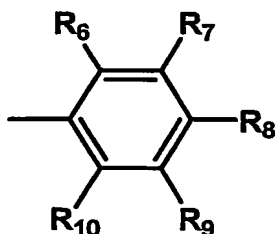
[4] (補正後)

R₁、R₂、R₃、R₄およびR₅のうち少なくとも1の置換基が、-Rで示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、-ORで示されるアルコキシ基、または-C(=O)Rで示されるアシル基であつて、ここに、Rは置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である請求項1に記載の複核希土類錯体。

[5]

R₆が：

[化2]



[式中、R₆、R₇、R₈、R₉およびR₁₀は、独立して、水素、水酸基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ニトロ基、シアノ基、-Rで示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、-ORで示されるアルコキシ基、または-C(=O)Rで示されるアシル基であつて、ここに、Rは置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基またはシクロアルキル基である。]で示され、ここに、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、

R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} のうちの少なくとも一つが、 $-R$ で示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、 $-OR$ で示されるアルコキシ基、または $-C(=O)R$ で示されるアシル基であって、ここに、 R は置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基またはシクロアルキル基である請求項 4 に記載の複核希土類錯体。

[6]

R_5 が、 $-R$ で示されるアルキル基もしくはシクロアルキル基、 $-OR$ で示されるアルコキシ基、または $-C(=O)R$ で示されるアシル基であって、ここに、 R は置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基またはシクロアルキル基である請求項 4 に記載の複核希土類錯体。

[7]

R が、置換または非置換の炭素数 6 ないし 12 のアルキル基である請求項 5 または 6 に記載の複核希土類錯体。

[8]

R が、置換または非置換の炭素数 8 ないし 12 のアルキル基である請求項 7 に記載の複核希土類錯体。

[9]

希土類イオンが、ユーロピウム (Eu)、テルビウム (Tb)、ネオジム (Nd)、サマリウム (Sm)、エルビウム (Er) およびイットルビウム (Yb) よりなる群から選択されるランタニドのイオンまたはそれらの組合せである請求項 1 に記載の複核希土類錯体。

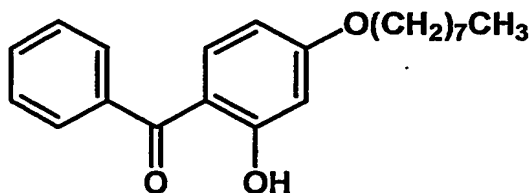
[10]

一般式 $L_{10}(L_n)_4X$

[式中、

L が式：

[化 3]



で表される配位子であり；

L_n がユーロピウム (Eu) イオンであって；

X が O である。] で表され、以下の性質を有する請求項 5 に記載の複核希土類錯体。

元素分析 $C_{210}H_{250}O_{31}Eu_4$ として、

理論値 C, 65.04%; H, 6.50%; Eu, 15.67%

実測値 C, 64.90%; H, 6.39%; Eu, 15.41%

IR (KBr, cm^{-1}): (ν_{C-H}) 2922, ($\nu_{C=C}$) 1596, (ν_{P-H-O}) 1243

1H -NMR ($CDCl_3$): δ 12.7 (1H, s), δ 7.6–7.2 (3H, m), δ 6.5–6.4 (5H, d), δ 4.0 (2H, t), δ 1.8 (2H, m), δ 0.9 (3H, t)

FAB-MS: m/z 3552.1 [$Eu_4(L^-)_9O^{2-}$] $^+$

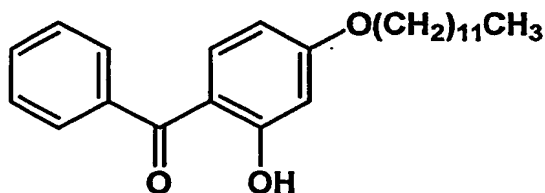
[1 1]

一般式 $L_{10}(L_n)_4X$

[式中、

L が式：

[化 4]



で表される配位子であり；

L_n がユーロピウム (Eu) イオンであって；

X が O である。] で表され、以下の性質を有する請求項 5 に記載の複核希土類錯体。

元素分析 $C_{250}H_{330}O_{31}Eu_4$ として、

理論値 C, 67.64%; H, 7.49%; Eu, 13.69%

実測値 C, 67.50%; H, 7.45%; Eu, 13.49%

IR (KBr, cm^{-1}): (ν_{C-H}) 2924, ($\nu_{C=C}$) 1608, (ν_{P-H-O}) 1247

1H -NMR ($CDCl_3$): δ 12.7 (1H, s), δ 7.6–7.3 (3H, m), δ 6.5–6.4 (5H, d), δ 4.0 (2H, t), δ 1.8 (2H, m), δ 0.9 (3H, t)

FAB-MS: m/z 4055.9 [$Eu_4(L^-)_9O^{2-}$] $^+$

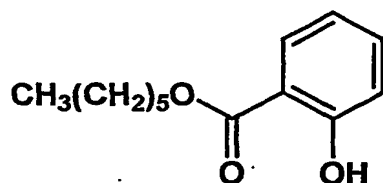
[1 2]

一般式： $L_{16}L'_8(L_n)_9X_2$

[式中、

Lが式：

[化5]



で表される配位子であり；

L'が、 OH^- であり；

L_n がテルビウム (Tb) イオンであって；

XがOである。]で表され、以下の性質を有する請求項6に記載の複核希土類錯体。

元素分析 $C_{214}H_{324}O_{72}NTb_9$ として、

理論値 C, 46.79%；H, 5.93%；Tb, 26.46%

実測値 C, 46.72%；H, 5.18%；Tb, 26.04%

IR (KBr, cm^{-1}): (ν_{CH}) 2957, 2931, ($\nu_{C=O}$) 1674, 1637, ($\nu_{C=C}$) 1598, (ν_{Ph-O}) 1243

1H -NMR ($CDCl_3$): δ 10.9 (1H), δ 7.9-6.9 (4H), δ 4.3 (2H), δ 1.8 (2H), δ 1.4 (6H), δ 0.9 (3H)

FAB-MS: m/z 5140.2 $[Tb_9(L^-)_{16}(O^{2-})_2(OH^-)_8+2H^+]^+$

[13] (補正後)

請求項1、4～12いずれか1に記載の複核希土類錯体を含有する蛍光体。

[14]

請求項13に記載の蛍光体を、プラスチックポリマーに配合してなる樹脂成型体。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

国際調査機関の見解書によれば、請求項 1、3、9、13～14 は、国際調査報告で引用された文献 1 または 2 に記載されているので新規性および進歩性を有
5 さないとされています。また、請求項 1～2、9、13～14 において、明細書に裏付けられ、開示されているのは、クレームされた化合物の一部に過ぎないとされています。

そこで、請求項 1 に開示された発明を請求項 2 および 3 の内容で限定し、併せて請求項 2 および 3 を削除する補正を行いました。さらに、適切に従属するよう
10 に請求項 4 および 13 を補正いたしました。

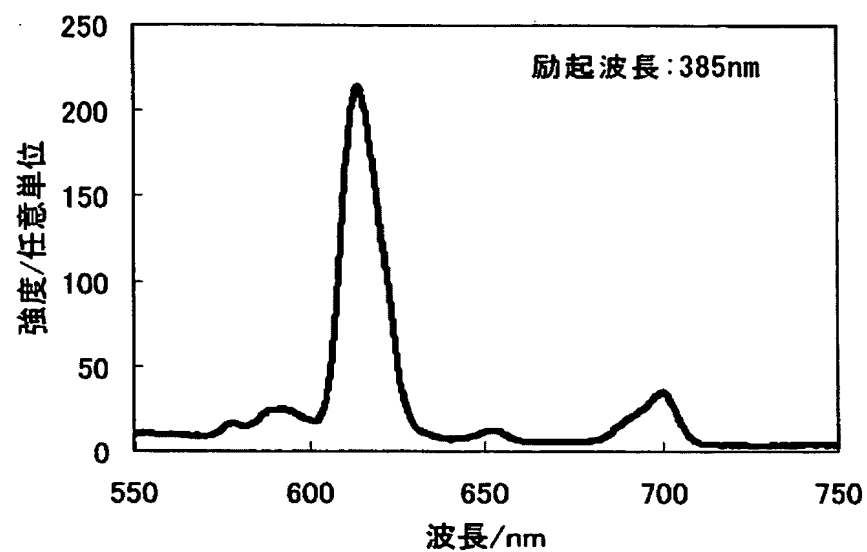
かかる補正により、請求項 1 の発明は、明細書の段落 [0024] および [0025] に具体的に開示されたものとなりました。

また、補正後の請求項 1 は、複数の希土類イオンに光増感機能および振動エネルギー失活抑制を有し特定の化学構造で示される分子を配位させてなる複核希土
15 類錯体を開示します。文献 1 および 2 のいずれにも、このような特定の化学構造を有する分子を配位させた複核希土類錯体は開示も示唆もされていません。したがって、本発明は、文献 1 および 2 に記載された発明と同一ではなく、これらの発明を基にして容易に発明できたものでもありません。

以上

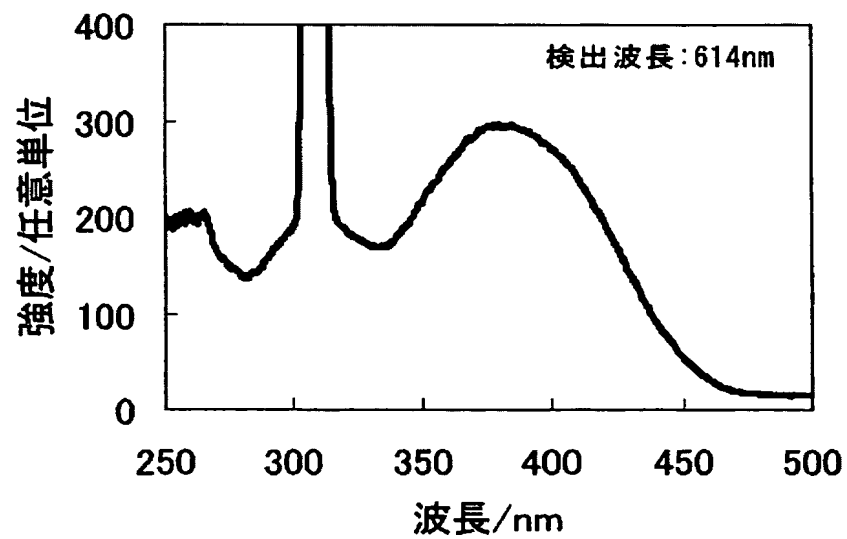
[図1]

蛍光スペクトル



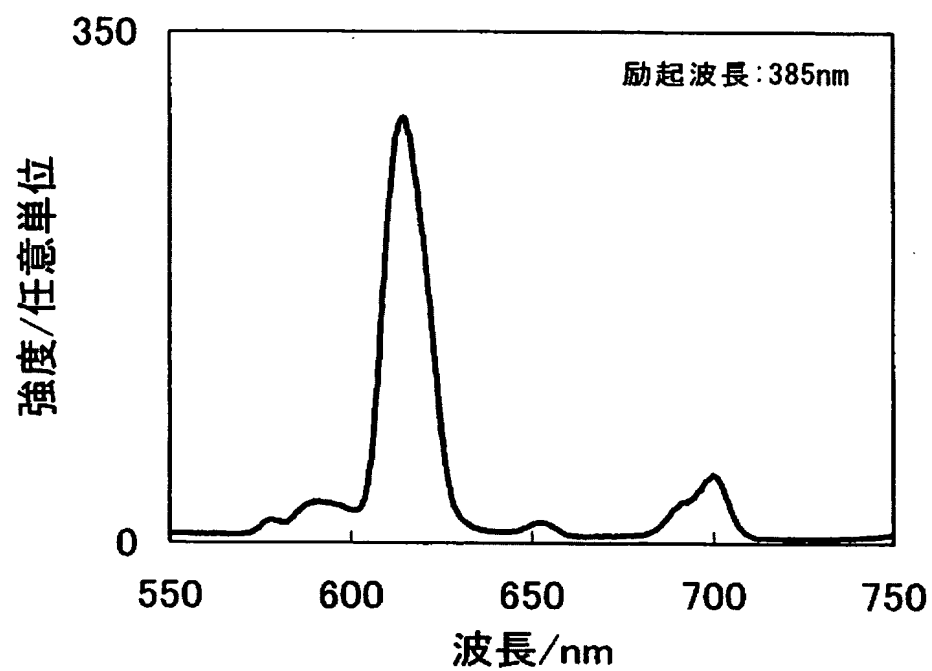
[図2]

励起スペクトル



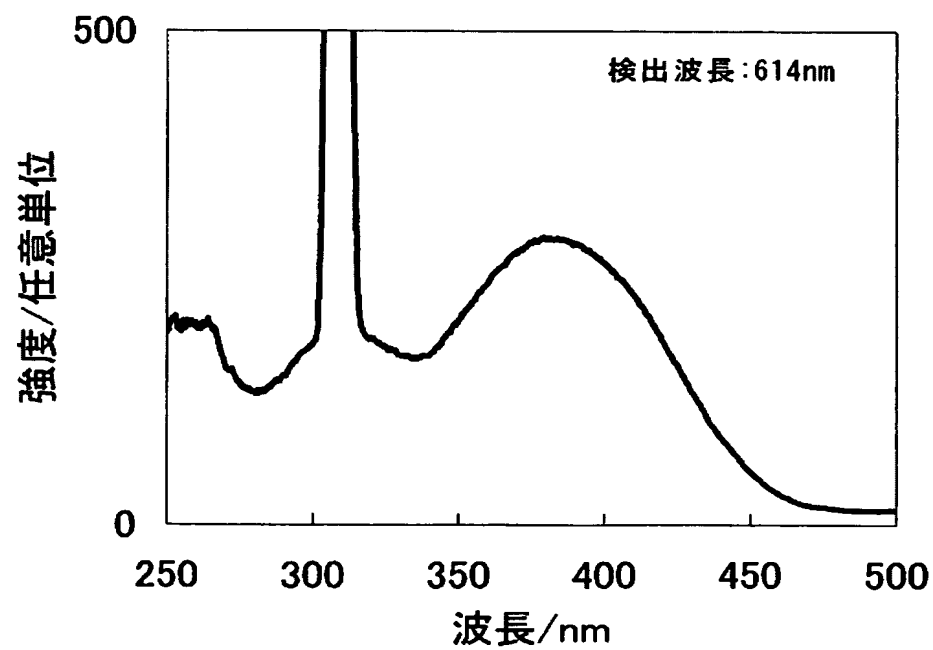
[図3]

蛍光スペクトル



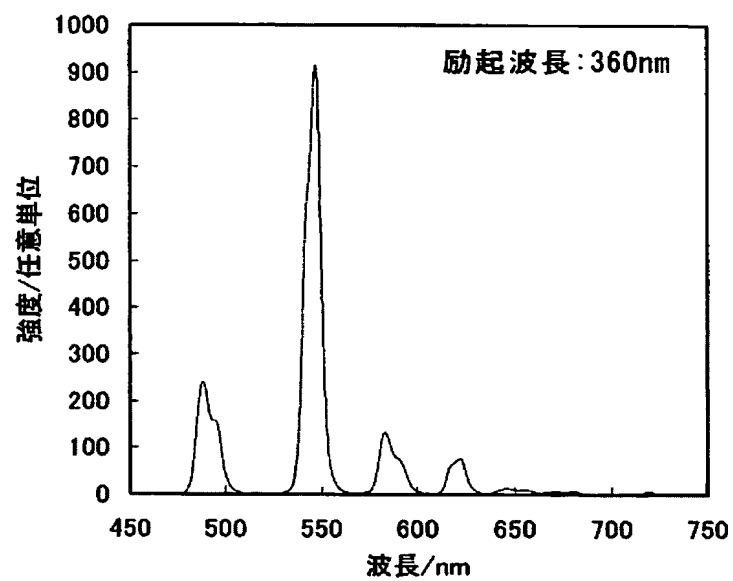
[図4]

励起スペクトル



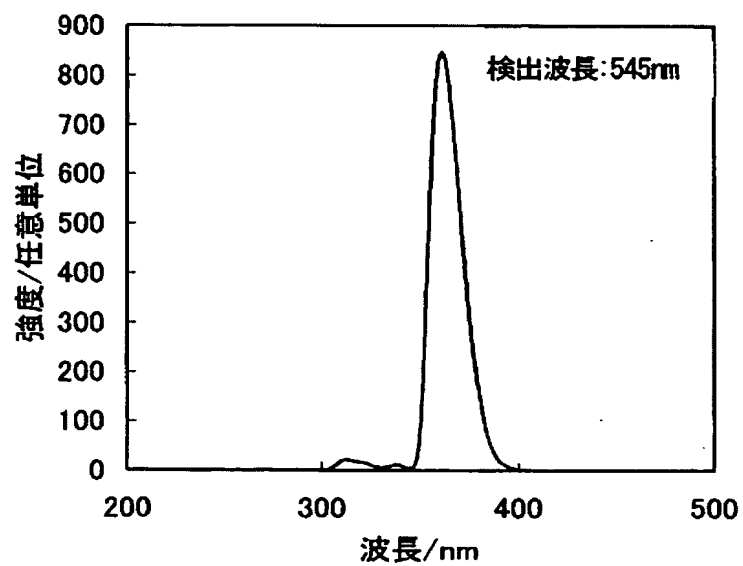
[図5]

蛍光スペクトル

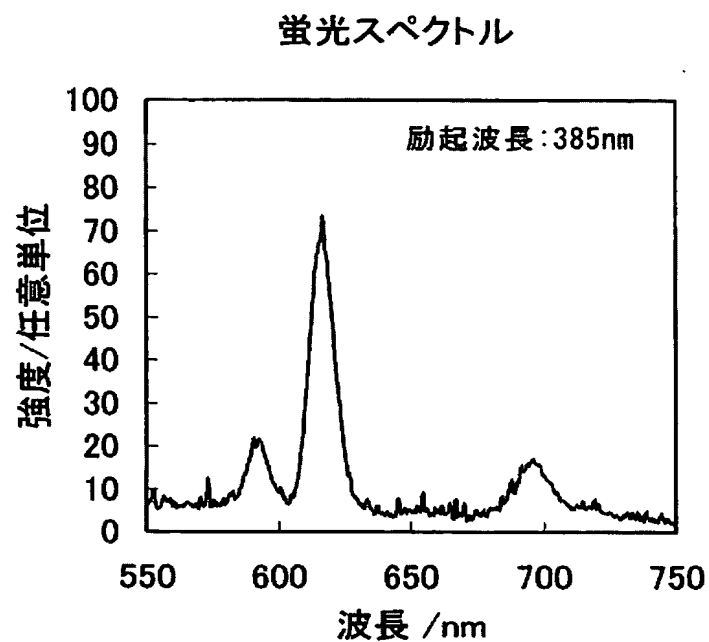


[図6]

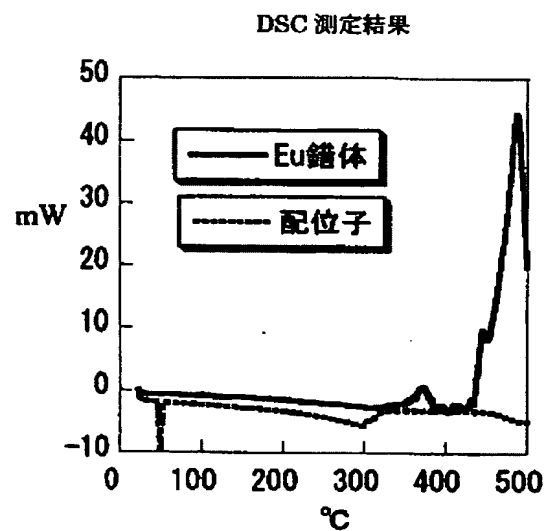
励起スペクトル



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C49/92, 69/88, C08K5/00, C08L101/00//C07F5/00, C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C49/92, 69/88, C08K5/00, C08L101/00, C07F5/00, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	GAJADHAR-PLUMMER, Alison S. et al., One-Pot Synthesis, Structure, and Unusual Luminescence of Novel One-Dimensional Lanthanide(III) Tetramethoxyborates, Inorganic Chemistry, 1999, Vol.38, No.8, pages 1745 to 1753, Tables 1, 2	1, 3, 9, 13-14 2, 4-8, 10-12
X A	BRZYSKA, W. et al., Thermal decomposition of rare earth element 2,4-dihydroxybenzoates in air, Thermochimica Acta, 1992, No.211, pages 199 to 207, TABLES 1, 2, 3	1, 3, 9 2, 4-8, 10-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 March, 2005 (17.03.05)Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014848

Although claims 1-2, 9 and 13-14 relate to a complex having "a photosensitizing function" and/or "a vibrational energy deactivation suppressing function", only a part of the claimed compounds is supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed in the description within the meaning of PCT Article 5.

Consequently, this international search report regarding claims 1-2, 9 and 13-14 covers only the compound of claim 3 which is specifically disclosed in the description and the compounds mentioned as examples in paragraphs [0024] and [0025].

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C07C49/92, 69/88, C08K5/00, C08L101/00 // C07F5/00, C09K11/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C07C49/92, 69/88, C08K5/00, C08L101/00, C07F5/00, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	GAJADHAR-PLUMMER, Alison S. et al., One-Pot Synthesis, Structure, and Unusual Luminescence of Novel One-Dimensional Lanthanide(III) Tetramethoxyborates, Inorganic Chemistry, 1999, Vol. 38 No. 8, p. 1745-1753 Table 1, 2	1, 3, 9, 13-14 2, 4-8, 10-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日、

17. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	BRZYSKA, W. et al., Thermal decomposition of rare earth element 2,4-dihydroxybenzoates in air, Thermochimica Acta, 1992, No.211, p.199-207 TABLE 1,2,3	1, 3, 9 2, 4-8, 10-14

請求の範囲1～2, 9, 13～14は、「光増感機能を有する」及び／又は「振動エネルギー失活抑制機能を有する」錯体に関するものであるが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物の一部に過ぎないものと認められる。

よって、請求の範囲1～2, 9, 13～14の国際調査は、明細書に具体的に開示された請求項3及び[0024][0025]の例示に記載された化合物に関する範囲で行った。